

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 A01N 59/02, 59/06, 59/16, 59/20, 25/12, C01B 33/26, 39/50	A1	(11) 国際公開番号 WO00/38524 (43) 国際公開日 2000年7月6日(06.07.00)
		(21) 国際出願番号 PCT/JP99/07244
		(22) 国際出願日 1999年12月24日(24.12.99)
		(30) 優先権データ 特願平10/371076 1998年12月25日(25.12.98) JP
(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について） 花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP)		
(72) 発明者；および (75) 発明者／出願人（米国についてのみ） 阪口美喜夫(SAKAGUCHI, Mikio)[JP/JP] 小寺孝範(KODERA, Takanori)[JP/JP] 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社 研究所内 Wakayama, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 細田芳徳(HOSODA, Yoshinori) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目8番1号 大手前M2ビル 細田国際特許事務所内 Osaka, (JP)		
(81) 指定国 CN, JP, US, 欧州特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 國際調査報告書		

(54)Title: ALUMINOSILICATE ANTIBACTERIAL AGENTS

(54)発明の名称 アルミノシリケート抗菌剤

(57) Abstract

Aluminosilicate antibacterial agents having excellent antibacterial and packing properties. These antibacterial agents consist of aluminosilicate particles which have a composition $aM_2O \cdot bAl_2O_3 \cdot cSiO_2 \cdot dRmAn \cdot yH_2O$ (wherein M represents Na and/or K: R represents one or more members selected from the group consisting of Na, K, Ca and Mg; A represents one or more members selected from the group consisting of CO_3 , SO_4 , NO_3 , OH and Cl; a is from 1 to 6; b is from 2 to 8; c is from 2 to 12; d is from 0 to 4 (excluding 0); m is from 1 to 2; n is from 1 to 3; and y is from 0 to 32); are in the form of needles, plates or columns, and carry thereon one or more metals selected from the group consisting of Ag, Cu, Fe, Zn, Ca, Mg and Ce.

(57)要約

本発明は、優れた抗菌性及び充填性を有するアルミノシリケート抗菌剤に関する。詳しくは、 $aM_2O \cdot bAl_2O_3 \cdot cSiO_2 \cdot dRmAn \cdot yH_2O$ (式中、MはNa及び/又はK、RはNa、K、Ca及びMgからなる群より選ばれる1種以上、AはCO₃、SO₄、NO₃、OH及びClからなる群より選ばれる1種以上、aは1~6、bは2~8、cは2~12、dは0~4(ただし、0は除く)、mは1~2、nは1~3、yは0~32を示す)で表わされる組成を有し、針状、板状又は柱状のいずれかの形態を有するアルミノシリケート粒子にAg、Cu、Fe、Zn、Ca、Mg及びCeからなる群より選ばれる1種以上の金属を担持させたアルミノシリケート粒子からなる抗菌剤に関する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スードン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴー
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドavia	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ	共和国		TT	トリニダッド・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴー	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CJ	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ベトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジエール	YU	ユーゴースラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明細書

アルミノシリケート抗菌剤

技術分野

本発明は、金属を担持させた新規な粒子形態を有するアルミノシリケート粒子からなる抗菌剤（アルミノシリケート抗菌剤という場合がある）に関する。

従来の技術

抗菌性金属を担持させたゼオライト粒子は、安価で安定性が高いことから、抗菌剤として高分子、纖維へ広く応用され、例えば特公昭63-260810号公報に抗菌性ゼオライト組成物が開示されている。しかしながら、ゼオライト粒子は、その結晶系である立方晶の晶癖から表面が平滑なサイコロ状の角張った形態を呈するため、高分子や纖維へ練り込んだり、結合剤とともにこれらの表面にコーティングした場合、高分子や纖維との結合性が充分でなく、高分子や纖維の強度が劣化する可能性があるという欠点がある。また、ゼオライト粒子単独あるいは高分子、纖維等の表面での暴露表面積が小さいため、抗菌性効果が不十分であるという欠点がある。なお、ここでいう暴露表面積とは、ガス吸着等による比表面積ではなく、菌と好適に接触する表面をいい、言い換えれば、幾何学的表面積の大きさのことである。

発明の開示

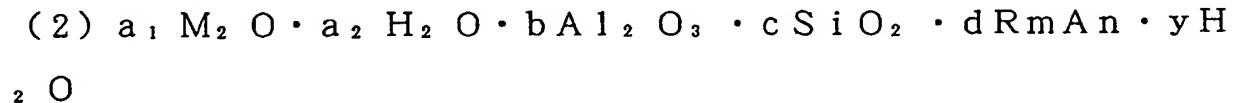
本発明は、優れた抗菌性及び充填性を有するアルミノシリケート抗菌剤を提供することを目的とする。

即ち、本発明の要旨は、



[式中、MはNa及び／又はK、RはNa、K、Ca及びMgからなる群より選ばれる1種以上、AはCO₃、SO₄、NO₃、OH及びClからなる群より選ばれる1種以上、aは1～6、bは2～8、cは2～12、dは0～4（ただし、0は除く）、mは1～2、nは1～3、yは0～32を示す]

で表わされる組成を有し、針状、板状又は柱状のいずれかの形態を有するアルミニシリケート粒子にAg、Cu、Fe、Zn、Ca、Mg及びCeからなる群より選ばれる1種以上の金属を担持させたアルミニシリケート粒子からなる抗菌剤



[式中、MはNa及び／又はK、RはNa、K、Ca及びMgからなる群より選ばれる1種以上、AはCO₃、SO₄、NO₃、OH及びClからなる群より選ばれる1種以上、a₁は0～1（ただし、1は除く）、a₁+a₂は1～6、bは2～8、cは2～12、dは0～4、mは1～2、nは1～3、yは0～32を示す。ただし、a₂H₂Oは結晶中に存在する構造水を示し、yH₂Oは結晶水を示す。】

で表わされる組成を有し、針状、板状又は柱状のいずれかの形態を有するアルミニシリケート粒子にAg、Cu、Fe、Zn、Ca、Mg及びCeからなる群より選ばれる1種以上の金属を担持させたアルミニシリケート粒子からなる抗菌剤、並びに



[式中、MはNa及び／又はK、RはNa、K、Ca及びMgからなる群より選ばれる1種以上、AはCO₃、SO₄、NO₃、OH及びClからなる群より選ばれる1種以上、aは1～6、bは2～8、cは2～12、dは0～4（ただし、0は除く）、mは1～2、nは1～3、yは0～32を示す】

で表わされる組成を有し、針状、板状又は柱状のいずれかの形態を有するアルミニ

ノシリケート粒子をプロトン化処理し、次いでAg, Cu, Fe, Zn, Ca, Mg及びCeからなる群より選ばれる1種以上の金属を担持させる、金属を担持したアルミノシリケート粒子からなる抗菌剤の製造法であって、プロトン化処理前のアルミノシリケート粒子と比較して、前記抗菌剤の結晶化度が1%以上100%未満である、金属を担持したアルミノシリケート粒子からなる抗菌剤の製造法、に関する。

図面の簡単な説明

図1は、実施例7で得られた原料アルミノシリケート粒子の結晶形態を示す図である。

図2は、実施例7で得られた原料アルミノシリケート粒子のX線回折パターンである。

図3は、実施例9で得られた抗菌剤粒子の結晶形態を示す図である。

図4は、実施例9で得られた抗菌剤粒子のX線回折パターンである。

発明を実施するための最良の形態

本発明において原料として用いられるアルミノシリケート粒子は、式(1) :

$$aM_2O \cdot bAl_2O_3 \cdot cSiO_2 \cdot dRmAn \cdot yH_2O$$

[式中、MはNa及び/又はK、RはNa、K、Ca及びMgからなる群より選ばれる1種以上、AはCO₃、SO₄、NO₃、OH及びClからなる群より選ばれる1種以上、aは1~6、bは2~8、cは2~12、dは0~4(ただし、0は除く)、mは1~2、nは1~3、yは0~32を示す]

で表わされる組成を有し、かつ針状、板状又は柱状のいずれかの形態を有する。

本発明の抗菌剤においては、前記組成を有し、かつ前記形態を有するアルミノシリケート粒子を使用することに一つの大きな特徴がある。かかるアルミノシリケート粒子を用いることにより、抗菌性に優れ、高分子、繊維等への充填性にも

優れた抗菌剤を得ることができるという効果が発現される。

前記アルミノシリケート粒子の組成において、Mは、好ましくはNaである。尚、MがNa及びKである場合、 aM_2O は、 $a_1'Na_2O \cdot a_2'K_2O$ （但し、 $a_1' + a_2' = a$ ）で表わされる。また、Rは、好ましくはNaであり、Aは、好ましくはCO₃又はNO₃である。

本発明に用いられるアルミノシリケート粒子は、針状、板状又は柱状の形態を有するものである。ここで、針状の形態とは、太さが500nm以下で、長さが太さに対してアスペクト比で2.0以上のものをいい、板状の形態とは、厚さが300nm以下で、板状径が厚みに対してアスペクト比で2.0以上のものをいい、柱状の形態とは、太さが50nm以上で、長さが太さに対してアスペクト比で1.0以上2.0未満のものをいう。

このようなアルミノシリケート粒子は、製造条件によっては針状結晶、板状結晶又は柱状結晶の集合体として得られる。なお、アルミノシリケート粒子は、前記結晶が集合して球状、テトラポッド状、塊状の集合体を形成したものが好ましく、これらの二次集合体でもよい。

アルミノシリケート粒子が球状の集合体である場合、球状の粒子形状を保つ観点から、 $d = 0.365 \pm 0.015\text{ nm}$ に主たるX線回折ピークを有するものが好ましい。ここで、「主たるX線回折ピーク」とは、最強のピークあるいは最も強い回折ピーク強度に対し20%以上の回折強度を示すピークをいう。

また、アルミノシリケート粒子としては、Joint Committee on Powder Diffraction Standards (No. 20-379、20-743、25-776、25-1499、25-1500、30-1170、31-1272、34-176、35-479、35-653、38-513、38-514、38-515及び45-1373からなる群より選ばれる1種以上のカンクリナイト様のX線回折パターンを有するものが好ましい。特に、カンクリナイト様のX線回折パターン JCPDS

No. 38-513を示し、概略組成が、 $a = 3$, $b = 3$, $c = 6$, $d = 2$, $R = Na$, $m = 1$, $n = 1 \sim 3$ であるものが好ましい。

また、本発明に用いられるアルミノシリケート粒子の粒径は、平均粒径で $0.1 \sim 500 \mu m$ が好ましく、 $1 \sim 100 \mu m$ がより好ましい。

ところで、前記規定されるアルミノシリケート粒子を抗菌剤の原料として用い、該抗菌剤をプラスチックに練り込むと酸化防止剤と反応して変色する場合がある。そこで、かかる変色を防止するという観点から、式(2)：



[式中、MはNa及び/又はK、RはNa、K、Ca及びMgからなる群より選ばれる1種以上、AはCO₃、SO₄、NO₃、OH及びClからなる群より選ばれる1種以上、a₁は0～1（ただし、1は除く）、a₁+a₂は1～6、bは2～8、cは2～12、dは0～4、mは1～2、nは1～3、yは0～32を示す。]

で表わされる組成を有し、針状、板状又は柱状のいずれかの形態を有するアルミノシリケート粒子〔以下、アルミノシリケート粒子(A)という場合がある〕を抗菌剤に用いることが好ましい。ここで、a₂H₂Oとは、アルミノシリケート粒子(A)の結晶中に存在する構造水を示しており、かかる水成分は、加熱により離脱することがない、いわゆる不動水である。一方、yH₂Oとは、アルミノシリケート粒子(A)の結晶中に存在する結晶水を示しており、かかる水成分は、600°Cで1時間加熱することにより離脱する。

式(2)で表されるアルミノシリケート粒子(A)は、式(1)で表されるアルミノシリケート粒子〔式(1)で表されるアルミノシリケート粒子を原料アルミノシリケート粒子という場合がある〕に対し後述するプロトン化処理を行うことにより得られる。尚、原料アルミノシリケート粒子では、dは0の場合を除くが、アルミノシリケート粒子(A)では、dは0であってもよい。かかるアルミノシリケート粒子(A)に金属を担持させた抗菌剤は、プロトン化処理前の原料

アルミノシリケート粒子と比較して、その結晶化度が低下している。このような結晶化度の低下は、原料アルミノシリケート粒子の組成中、プロトン化に伴いMが減少し、Hに置き換わることに起因しており、プロトン化処理後においては、原料アルミノシリケート粒子の組成における $a M_2 O$ は、アルミノシリケート粒子(A)の組成において $a_1 M_2 O \cdot a_2 H_2 O$ と示されることになる。前記したプラスチックの変色防止という観点から、具体的には、プロトン化処理前の原料アルミノシリケート粒子と比較して、かかる抗菌剤の結晶化度は1%以上100%未満、好ましくは1~50%、より好ましくは1~20%である。アルミノシリケート粒子の結晶化度が1%より低くなると、抗菌性の発現に必要な量の金属を担持させにくくなるため、結晶化度は1%以上であることが好ましい。

ここで、結晶化度はX線回折によって求めることができ、原料としてのアルミノシリケート粒子の最高回折強度に対する同一ピークにおける抗菌剤の最高回折強度の割合をいう。

抗菌剤の結晶化度は、プロトン化処理の程度により所望の範囲に調整することができる。

本発明に用いられる原料アルミノシリケート粒子を製造する方法としては、特に限定がないが、例えば、アルミナ原料とシリカ原料を CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 等の存在下、アルカリ溶液中で反応させる方法等が挙げられる。

アルミナ原料としては、例えば、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム等が挙げられる。シリカ原料としては、例えば、ケイ砂、ケイ石、水ガラス、ケイ酸ナトリウム等が挙げられる。あるいは、アルミナ原料及びシリカ原料の両者の原料となるものとして、例えば、カオリン、モンモリロナイト、ベントナイト、マイカ、タルク等の粘土鉱物及びムライト等のアルミノケイ酸塩鉱物を用いてもよい。

CO_3^{2-} の原料としては、炭酸ガス、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムカリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等が挙げられ、 SO_4^{2-}

の原料としては、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウムカリウム等が挙げられ、 NO_3^- の原料としては、硝酸、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等が挙げられ、 Cl^- の原料としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム等が挙げられる。

アルカリ溶液のアルカリとしては、酸化ナトリウム、酸化カリウム等の酸化物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムカリウム等の炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸水素塩等が使用できる。必要に応じて、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等の酸化物；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の水酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイド等の炭酸塩；炭酸水素カルシウム、炭酸水素マグネシウム等の炭酸水素塩等を使用してもよい。

本発明に用いられるアルミノシリケート粒子は、前記の各種化合物を所定の割合で配合し混合して得ることができる。配合の割合については、得られる所望のアルミノシリケート粒子の組成により、適宜決定される。特に、原料の配合比率は、各原料を $a \text{M}_2\text{O}$ 、 $b \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $c \text{SiO}_2$ 、 $d \text{RmAn}$ で表示した場合（例えば、 KOH は K_2O 、 NaOH は Na_2O と換算する）、 $b/c = 0.01 \sim 10$ 、 $a/c = 0.01 \sim 100$ 及び $d/c = 0.01 \sim 100$ の範囲であることが望ましい。

また、反応中の前記組成で表されるアルミノシリケート粒子の固体分濃度は、0.1～50重量%であることが望ましい。

また、アルミノシリケート粒子を製造する際の反応温度は、アルミノシリケート粒子の結晶化度を高め、アルミノシリケート粒子の形態を安定化させる観点及び反応容器への化学的、耐圧的負荷を低減させる観点から、好ましくは 15～300°C、より好ましくは 60～150°C、さらに好ましくは 80～130°C である。また、反応時間は、結晶化反応を完全に行わせる観点から、好ましくは 2 時間以上、より好ましくは 8 時間以上が望ましい。

かかる方法で得られるアルミノシリケート粒子は、収着性及び分散性に優れ、充填剤として用いたときに被充填物の機械的強度を増加させるという性質を有する。また、アルミノシリケート粒子の使用形態としては、分散性が高いことから粉体での使用が適している。

次いで、アルミノシリケート粒子に金属を担持させる。本発明に用いられる金属は、Ag, Cu, Fe, Zn, Ca, Mg及びCeからなる群より選ばれる1種以上であり、これらは抗菌性金属であることから、これらが担持されたアルミノシリケート粒子は抗菌剤として有用である。なお、「抗菌性」とは、真菌及び細菌を対象とし、これらの菌を死滅させ又はその生育を阻止する性質を意味する。

金属を担持させる方法として、イオン交換法、微粒子金属の被着法が挙げられる。イオン交換法の具体例としては、金属塩の溶液中にアルミノシリケート粒子を分散させてイオン交換させ、濾過、洗浄、乾燥後、必要により熱処理する方法が挙げられる。微粒子金属の被着法の具体例としては、金属塩の溶液中にアルミノシリケート粒子を分散させ、酸、アルカリ等の沈殿剤で金属微粒子をアルミノシリケート粒子表面に析出させる方法が挙げられる。抗菌剤中の金属の担持量は、抗菌性及び経済性の観点から、Ag, Cu, Fe, Zn, Ca, Mg, Ce等の金属の総量で0.1～10重量%であることが好ましく、0.5～5重量%であることがより好ましい。抗菌剤中の金属の担持量は、蛍光X線により測定する。尚、原料としてのアルミノシリケート粒子に金属を担持させるだけでは、得られる抗菌剤の結晶化度は実質的に変化しない。

プロトン化処理の具体例としては、H₂SO₄、HCl、HNO₃、NH₄NO₃等を含んだ酸性水溶液をアルミノシリケート粒子に徐々に、あるいは一度に反応させることでプロトン交換し、必要に応じて加温又は加熱する方法が挙げられる。さらに、担持後、必要に応じて100～800°Cで熱処理してもよい。かかるプロトン化処理は、金属をアルミノシリケート粒子に担持させる前又は担持

させる時に行うことができる。

プロトン化処理に用いる酸の種類に特に制限はなく、公知の有機酸や無機酸を使用することができる。

具体的なプロトン化処理の方法は以下の通りである。アルミノシリケート粒子をイオン交換水中に固体分濃度が1～30重量%となるように分散する。このときのスラリーのpHは8～13の間である。このスラリーを攪拌しながら徐々に酸を添加する。このとき、スラリーのpHが2～7、好ましくは3～5となるよう酸処理を行うのが好ましい。アルミノシリケート粒子の結晶性を維持し、抗菌性の発現に必要な量の金属の担持を確保するという観点から、酸処理時のスラリーのpHは本範囲内にあることが好ましい。

以上 の方法で得られた本発明の抗菌剤は、抗菌性に優れるのみならず、その表面が複雑な形状を有したものであるため、充填性にも優れており、粉末での利用に適し、また、他の無機粉末、有機粉末、金属粉末等と混合して使用してもよく、さらに必要に応じて成形体として使用してもよい。その具体的な用途として、各種洗浄剤用添加剤、紙・プラスチック・繊維・織物・建材類への充填剤、化粧品用顔料、水処理剤が挙げられる。

また変色防止の観点から、本発明の抗菌剤と変色防止剤や安定剤を同時に添加、あるいは粒子表面に被着、被覆してもよい。変色防止剤あるいは安定剤としては、例えば酸化亜鉛、リン酸塩、ハイドロタルサイト類、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン、ステアリン酸カルシウムなどの金属石鹼、フェノール系、硫黄系、リン系などの酸化防止剤、紫外線吸収剤などが挙げられる。

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

水酸化ナトリウム94gをイオン交換水1000mlに溶解させ、さらに硝酸(61%)130gとアルミニン酸ナトリウム溶液(Na₂O=20.31重量%、Al₂O₃=25.82重量%、H₂O=53.87重量%)124gを混合

した溶液に、水ガラス ($\text{Na}_2\text{O} = 9.7$ 重量%、 $\text{SiO}_2 = 29.7$ 重量%、 $\text{H}_2\text{O} = 60.6$ 重量%) 127 g を添加混合し、100°Cで15時間反応させた。反応後、生成したアルミノシリケート粒子を洗浄し、濾過し、乾燥して、アルミノシリケート粒子の粉体を得た。得られたアルミノシリケート粒子は、針状結晶が集合した形態を有していた。また、得られたアルミノシリケート粒子の粉体は、X線回折装置 ((株)リガク製、RAD-C、CuK α 、以下同じ) を用いてX線回折を行なった結果、 $d = 0.369 \text{ nm}$ に強い回折ピークを有し、JCPDS No. 38-513に相当していた。アルミノシリケート粒子の組成は、概略 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{NaNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ であった。

得られたアルミノシリケート粒子の粉末 77 g を、硝酸銀 3.38 g をイオン交換水 1000 ml に溶解した溶液に添加し、100°Cで1時間分散させて A g をイオン交換させた後、濾過洗浄して、抗菌剤 1 を得た。得られた抗菌剤 1 は、針状結晶が集合した球状の形態を示し、A g が 2.38 重量% 担持されていた。なお、抗菌剤中における A g 等の金属の担持量は、蛍光X線により測定した。

実施例 2

実施例 1 で用いたアルミノシリケート粉末 50 g を、1規定の塩酸 75 g を添加したイオン交換水中に添加して、100°Cで1時間分散させ、プロトン化処理した後、さらに実施例 1 と同様にして A g をイオン交換させ、抗菌剤 2 を得た。得られた抗菌剤 2 は、抗菌剤 1 と同様な針状結晶が集合した球状の形態を示し、結晶化度は 76 % であり、A g が 2.48 重量% 担持されていた。

実施例 3

実施例 1 で得られたアルミノシリケート粒子の粉末 16 g を、硝酸銀 0.63 g と硝酸亜鉛 6 水和物 7.279 g とをイオン交換水 1600 ml に溶解した溶液中に添加して、100°Cで2時間分散させ、A g 及び Zn をイオン交換させた後、濾過洗浄して、抗菌剤 3 を得た。得られた抗菌剤 3 は、抗菌剤 1 と同様な針

状結晶が集合した球状の形態を示し、A gが2. 4 9重量%、Z nが7. 7重量%担持されていた。

実施例 4

実施例 1で得られたアルミノシリケート粒子の粉末1 6 gを、硝酸銀0. 6 3 gと硝酸カルシウム4水和物2. 6 8 3 gをイオン交換水1 6 0 0 m lに溶解した溶液中に添加して、1 0 0 °Cで2時間分散させ、A g及びC aをイオン交換させた後、濾過洗浄して、抗菌剤4を得た。得られた抗菌剤4は、抗菌剤1と同様な針状結晶が集合した球状の形態を示し、A gが2. 3 8重量%、C aが1. 9重量%担持されていた。

実施例 5

実施例 1で得られたアルミノシリケート粒子の粉末1 6 gを、硝酸銀0. 6 3 g、硝酸マグネシウム6水和物2. 9 1 3 g及び硝酸アンモニウム1 4. 0 8 gをイオン交換水1 6 0 0 m lに溶解した溶液中に添加して、1 0 0 °Cで2時間分散させ、A g及びM gをイオン交換させた後、濾過洗浄して、抗菌剤5を得た。得られた抗菌剤5は、抗菌剤1と同様な針状結晶が集合した球状の形態を示し、A gが2. 3 8重量%、M gが7. 7重量%担持されていた。

実施例 6

実施例 1で得られたアルミノシリケート粒子の粉末7 7 gを、硝酸銀3. 3 8 gと硝酸セリウム6水和物3 3. 4 1 gとをイオン交換水1 0 0 0 m lに溶解した溶液中に添加し、1 0 0 °Cで1時間分散させ、A g及びC eをイオン交換させた後、濾過洗浄して、抗菌剤6を得た。得られた抗菌剤6は、抗菌剤1と同様な針状結晶が集合した球状の形態を示し、A gが2. 5重量%、C eが2. 8重量%担持されていた。

実施例 7

水酸化ナトリウム4 7 gをイオン交換水1 0 0 0 m l中に溶解させ、さらにアルミン酸ナトリウム溶液(N a₂ O=2 0. 3 1重量%、A l₂ O₃=2 5. 8

2重量%、 $H_2O = 53.87$ 重量%) 73gを混合した溶液に、水ガラス($Na_2O = 9.7$ 重量%、 $SiO_2 = 29.7$ 重量%、 $H_2O = 60.6$ 重量%) 119gを添加混合し、100°Cで2時間反応させた。反応後、水酸化ナトリウム15gをイオン交換水50mL中に溶解させ、硝酸(61%) 57gを混合した溶液を、得られた反応液に追加添加し、さらに100°Cで10時間反応させた。反応後、実施例1と同様にアルミノシリケート粒子の粉体を得た。得られたアルミノシリケート粒子は、柱状及び針状結晶が集合してテトラポッド状に発達した形態を有していた。また、得られたアルミノシリケート粒子の粉体は、X線回折装置を用いてX線回折を行なった結果、 $d = 0.368\text{ nm}$ に強い回折ピークを有し、JCPDS No. 38-513に相当していた。アルミノシリケート粒子の組成は、概略 $3Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot 2NaNO_3 \cdot 4H_2O$ であった。得られたアルミノシリケート粒子のSEM写真を図1に、そのX線回折パターンを図2に示す。

得られたアルミノシリケート粒子の粉末を用いた以外は、実施例1と同様に処理して、Agをイオン交換させて、抗菌剤7を得た。得られた抗菌剤7は、柱状及び針状の結晶が集合してテトラポッド状に発達した形態を示し、Agが2.49重量%担持されていた。

実施例8

実施例2において得られた抗菌剤2を、さらに600°Cで5時間熱処理して抗菌剤8を得た。得られた抗菌剤8の粒子形態とAg担持量は抗菌剤1と同様であった。

実施例9

実施例7において得られた原料アルミノシリケート粒子100gをイオン交換水900gに分散させ100°Cまで昇温した後、1mol/1硝酸水溶液を1mL/分の速度で950mL滴下した。滴下終了時の溶液のpHは3.2であった。固体分を濾別、洗净した後、硝酸銀1.58gを溶解したイオン交換水900

g 中に添加し、100°Cで1時間分散させてA g イオン交換を行った後、濾過洗浄して抗菌剤 9 を得た。得られた抗菌剤 9 の結晶化度は36%であり、A g が0.91重量%担持されていた。A g を除いた抗菌剤の概略組成は、3H₂O·3Al₂O₃·7SiO₂·0.2NaNO₃·4H₂Oであった。得られた抗菌剤のSEM写真を図3に、そのX線回折パターンを図4に示す。

尚、本抗菌剤の結晶化度は、図2に示す実施例7で得られた原料アルミノシリケート粒子のX線回折パターンにおける最高回折強度に対する、図4に示す本実施例で得られた抗菌剤のX線回折パターンにおける、対応する同一ピークである最高回折強度の割合として算出した。他の実施例における抗菌剤の結晶化度も同様にして算出した。

実施例 10

実施例7において得られたアルミノシリケート粒子100gをイオン交換水900gに分散させ100°Cまで昇温した後、1mol/l硝酸水溶液を1ml/分の速度で300ml滴下した。滴下終了時の溶液のpHは4.9であった。固体分を濾別、洗浄した後、硝酸銀1.58gを溶解したイオン交換水900g中に添加し、100°Cで1時間分散させてA g イオン交換を行った後、濾過洗浄して抗菌剤10を得た。得られた抗菌剤10の結晶化度は45%であり、A g が0.98重量%担持されていた。A g を除いた抗菌剤の概略組成は、3H₂O·3Al₂O₃·7SiO₂·0.2NaNO₃·4H₂Oであった。

以上のように、実施例1～10で得られた抗菌剤1～10は、いずれもその粒子表面が針状の複雑な形態を有しているため、粒子表面積が大きいことがわかる。

試験例

実施例1～10で得られた抗菌剤1～10について抗菌性を評価した。抗菌性の評価には、黄色ぶどう状球菌（IFO12732）を用い、抗菌剤を寒天培地に懸濁分散させ、37°Cで24時間後のそれぞれの最小発育阻止濃度（MIC）

により評価した。その結果を表1に示す。なお、比較例として、従来の、抗菌性金属（Ag、担持量：2.0重量%）を担持させたゼオライトを用いた。また、表中、◎は「菌の生育が阻止されたこと」、×は「菌が生育したこと」をそれぞれ示す。

表1

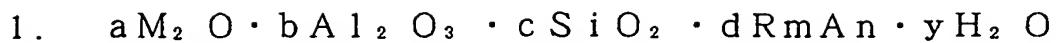
	薬剤濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)						MIC 値
	2000	1000	500	250	125	62.5	
実施例 1	◎	◎	◎	×	×	×	500
2	◎	◎	◎	×	×	×	1000
3	◎	◎	◎	×	×	×	500
4	◎	◎	◎	×	×	×	500
5	◎	◎	◎	×	×	×	500
6	◎	◎	◎	×	×	×	500
7	◎	◎	◎	×	×	×	500
8	◎	◎	◎	×	×	×	500
9	◎	◎	×	×	×	×	1000
10	◎	◎	×	×	×	×	1000
比較例	◎	×	×	×	×	×	2000

表1に示されるように、実施例1～10で得られた抗菌剤1～10は、いずれも比較例で用いた、従来の、抗菌性金属を担持させたゼオライトに較べ、MICが小さく、優れた抗菌性を有していることがわかる。

産業上の利用可能性

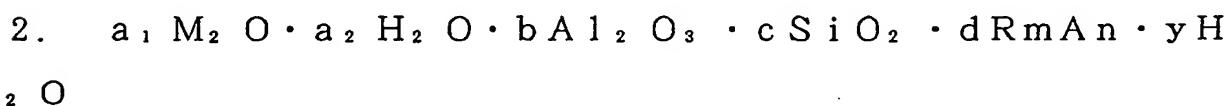
本発明のアルミノシリケート抗菌剤は、優れた抗菌性を有し、また球状等の集合形態を有し、その表面積が大きいため充填性にも優れており、各種洗浄剤用添加剤や紙、プラスチック、繊維、建材類等への充填剤、化粧品用顔料、水処理剤に使用することができる。

請求の範囲



[式中、MはNa及び／又はK、RはNa、K、Ca及びMgからなる群より選ばれる1種以上、AはCO₃、SO₄、NO₃、OH及びClからなる群より選ばれる1種以上、aは1～6、bは2～8、cは2～12、dは0～4（ただし、0は除く）、mは1～2、nは1～3、yは0～32を示す]

で表わされる組成を有し、針状、板状又は柱状のいずれかの形態を有するアルミニシリケート粒子にAg、Cu、Fe、Zn、Ca、Mg及びCeからなる群より選ばれる1種以上の金属を担持させたアルミニシリケート粒子からなる抗菌剤。



[式中、MはNa及び／又はK、RはNa、K、Ca及びMgからなる群より選ばれる1種以上、AはCO₃、SO₄、NO₃、OH及びClからなる群より選ばれる1種以上、a₁は0～1（ただし、1は除く）、a₁+a₂は1～6、bは2～8、cは2～12、dは0～4、mは1～2、nは1～3、yは0～32を示す。ただし、a₂H₂Oは結晶中に存在する構造水を示し、yH₂Oは結晶水を示す。]

で表わされる組成を有し、針状、板状又は柱状のいずれかの形態を有するアルミニシリケート粒子にAg、Cu、Fe、Zn、Ca、Mg及びCeからなる群より選ばれる1種以上の金属を担持させたアルミニシリケート粒子からなる抗菌剤。

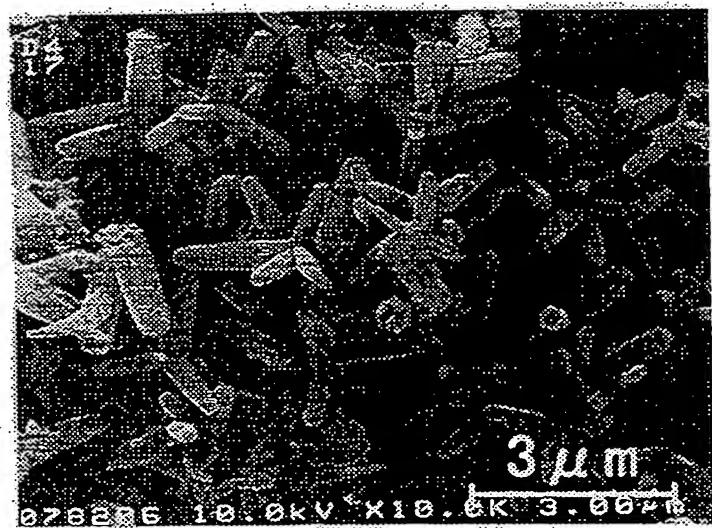
3. アルミニシリケート粒子がd=0.365±0.015nmに主たるX線

回折ピークを有する請求項1又は2記載の抗菌剤。

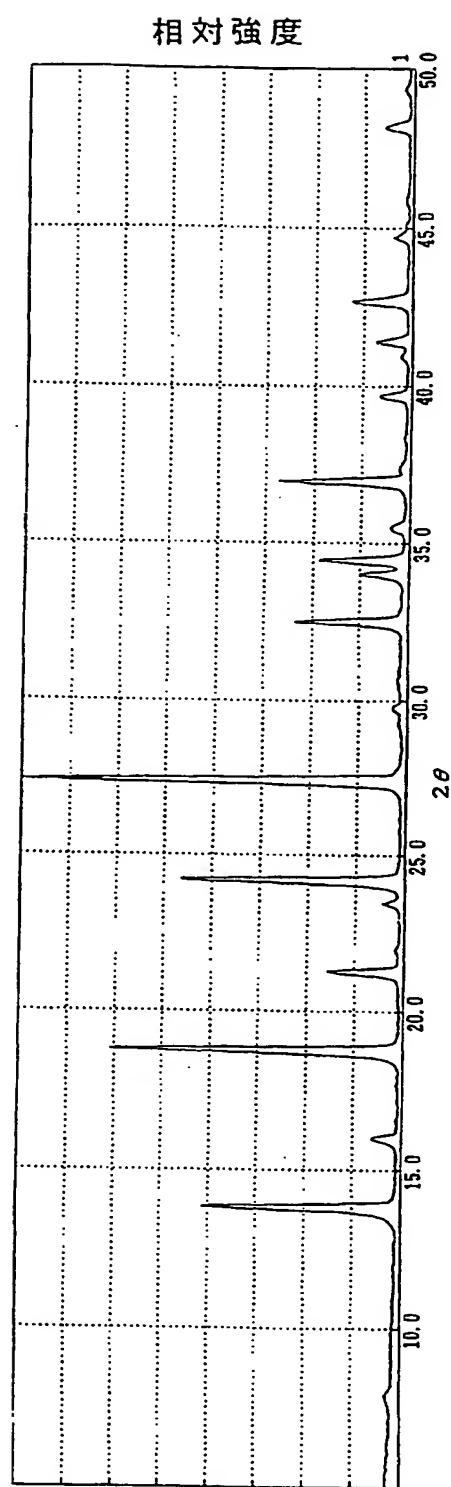
4. アルミノシリケート粒子がJCPDS No. 20-379、20-743、25-776、25-1499、25-1500、30-1170、31-1272、34-176、35-479、35-653、38-513、38-514、38-515及び45-1373からなる群より選ばれる1種以上のカンクリナイト様X線回折パターンを有する請求項1～3いずれか記載の抗菌剤。

5. $aM_2O \cdot bAl_2O_3 \cdot cSiO_2 \cdot dRmAn \cdot yH_2O$
〔式中、MはNa及び／又はK、RはNa、K、Ca及びMgからなる群より選ばれる1種以上、AはCO₃、SO₄、NO₃、OH及びClからなる群より選ばれる1種以上、aは1～6、bは2～8、cは2～12、dは0～4（ただし、0は除く）、mは1～2、nは1～3、yは0～32を示す〕

で表わされる組成を有し、針状、板状又は柱状のいずれかの形態を有するアルミノシリケート粒子をプロトン化処理し、次いでAg、Cu、Fe、Zn、Ca、Mg及びCeからなる群より選ばれる1種以上の金属を担持させる、金属を担持したアルミノシリケート粒子からなる抗菌剤の製造法であって、プロトン化処理前のアルミノシリケート粒子と比較して、前記抗菌剤の結晶化度が1%以上100%未満である、金属を担持したアルミノシリケート粒子からなる抗菌剤の製造法。



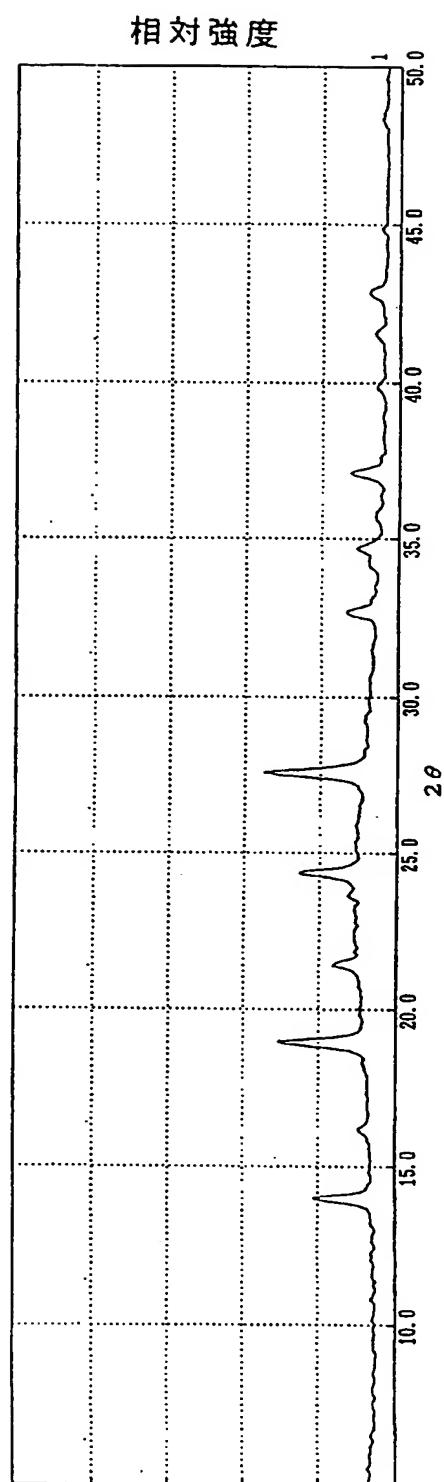
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A01N59/02, 59/06, 59/16, 59/20, 25/12,
C01B33/26, 39/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A01N59/00-59/26, 25/12,
C01B33/26, 39/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	WO, 99/23033, A1 (KAO CORPORATION), 14 May, 1999 (14.05.99) & AU, 9896485, B & JP, 11-228127, A	1-5
A	EP, 190903, A2 (Exxon Research and Engineering Company), 13 August, 1986 (13.08.86) & JP, 61-178417, A & US, 4717560, A & CA, 1259599, A1	1-5
A	EP, 270129, A2 (SHINAGAWA FUEL CO., LTD.), 08 June, 1988 (08.06.88) & AU, 8782055, B & JP, 63-265809, A & US, 4938958, A & CA, 1304345, A1 & DE, 3784455, A1 & ES, 2053512, T3	1-5
A	JP, 60-100505, A (Zenji Hagiwara), 04 June, 1985 (04.06.85) (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 March, 2000 (10.03.00)

Date of mailing of the international search report
21 March, 2000 (21.03.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/07244

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl' A01N59/02, 59/06, 59/16, 59/20, 25/12,
 C01B33/26, 39/50

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl' A01N59/00-59/26, 25/12,
 C01B33/26, 39/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI/L (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	WO, 99/23033, A1 (KAO CORPORATION), 14. May. 1999 (14. 05. 99) & AU, 9896485, B & JP, 11-228127, A	1-5
A	EP, 190903, A2 (Exxon Research and Engineering Company), 13. 8月. 1986 (13. 08. 86) & JP, 61-178417, A & US, 4717560, A & CA, 1259599, A1	1-5
A	EP, 270129, A2 (SHINAGAWA FUEL CO., LTD.), 8. 6月. 1988 (08. 06. 88) & AU, 8782055, B & JP, 63-265809, A & US, 4938958, A & CA, 1304345, A1 & DE, 3784455, A1 & ES, 2053512, T3	1-5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.03.00

国際調査報告の発送日

21.03.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）
西川 和子

4H 7419

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 60-100505, A(萩原善次), 4.6月.1985(04.06.85)(ファミリーなし)	1-5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.